

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08L 53/02

C08L 63/00 C08K 3/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97104505.4

[43]公开日 1997 年 11 月 5 日

[11] 公开号 CN 1163907A

[22]申请日 97.3.18

[30]优先权

[32]96.3.26 [33]JP[31]69735/96

[71]申请人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪

共同申请人 大科能树脂株式会社

[72]发明人 相根弘 桥谷龙纪

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 黄益芬

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻燃热塑性树脂组合物

[57]摘要

本发明提供了一种阻燃树脂组合物，该组合物对金属的粘附极低，具有优良的热稳定性和耐光性，而且不会形成黑色异物。一种阻燃热塑性树脂组合物，其特征在于该组合物是通过向由 60 至 98wt.% 的热塑性苯乙烯树脂 (A) 和 40 至 2wt.% 的具有环氧端基的卤化环氧阻燃剂 (B) 组成的树脂组合物 (C) 中混入 1 至 1000ppm 的碱性无机化合物 (D) 的方法制备。

# 权 利 要 求 书

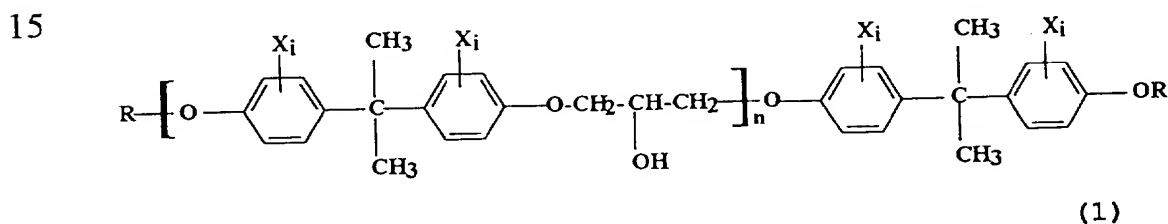
1. 一种阻燃热塑性树脂组合物, 包括由 60 至 98wt. % 的一种热塑性树脂 (A) 和 40 至 2wt. % 的具有一个或几个环氧端基的一种卤化环氧树脂 (B) 组成的一种树脂组合物 (C) 和以 (C) 为基准的 1 至 1000ppm 的一种可溶于溶剂的碱性无机化合物 (D), 其中,

树脂 (A) 选自由如下物质组成的组:

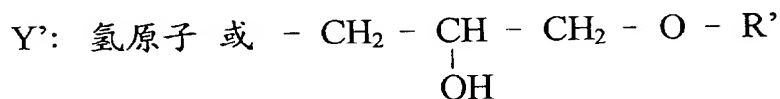
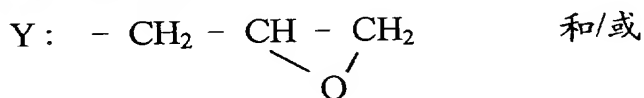
在橡胶的存在下, 由芳香乙烯基单体组份或该芳香乙烯基单体与另一种能与该芳香乙烯基单体共聚的单体的混合物经聚合得到的一种橡胶增强树脂 (A - 1), 和

该橡胶增强树脂 (A - 1) 与聚合物 (A - 2) 的一种混合物, 该聚合物 (A - 2) 是一种芳香乙烯基单体的聚合物或该芳香乙烯基单体与另一种能与该单体共聚的单体的混合物的聚合物;

树脂 (B) 如下述通式 (1) 所示:



其中 X 表示一个卤素原子, n 代表至少为 0 的一个整数, i 表示 1 至 4 的一个整数, R 代表:



其中 R' 是一个苯基基团, 可被低级烷基基团和/或卤素原子取代, Y 的量以 R 为基准为 100 至 40mol %。

2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中碱性无机化合物 (D) 是可溶于水的物质。

3. 如权利要求 1 所述的组合物, 包含 70 至 98wt. % 的 (A), 30 至 2wt. % 的 (B) 和 1 至 800ppm 的 (D)。

4. 如权利要求 1 所述的组合物, 包含 75 至 90wt. % 的(A), 25 至 3wt. % 的(B)和 10 至 500ppm 的(D)。

5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中碱性无机化合物(D)选自由 NaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{KHCO}_3$  组成的组。

5 6. 制备如权利要求 1 所定义的组合物的方法, 该方法的步骤包括将碱性无机化合物(D)溶解于溶剂中和将所得溶液与树脂组合物(C)混合。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中溶剂是水。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其中碱性无机化合物(D)选自由 NaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{KHCO}_3$  组成的组。

# 说明书

## 阻燃热塑性树脂组合物

5 本发明涉及一种阻燃热塑性树脂组合物，该组合物具有优良的热稳定性、耐光性、对金属的粘附极低，而且不会形成黑色异物。

具有优良机械性能、模塑性能和外观的苯乙烯树脂已被用于各种目的，尤其是用作家用电器和办公自动化设备外壳的材料。在这些领域，要求材料具有阻燃性能以减少火灾所带来的损失，还要求材料具有优良的耐光性以减  
10 少因长期暴露在室内光线下所引起的变色。

另一方面，由于新模塑技术如热流道模塑技术的发展，要求树脂材料具有更高的质量，并且要求树脂材料的模塑缺陷越少越好。尤其是在热流道模塑技术中，熔融树脂停留在热注嘴中使所得模塑制品变色和形成烧焦痕迹等缺陷的倾向，比用传统的冷流道模塑技术制造的产品的更为严重。在这种情  
15 况下，要求树脂材料具有高热稳定性。尤其是现有的阻燃树脂材料，人们都认为其热稳定性较差。

近来，卤化环氧齐聚物渐渐地被用作阻燃剂，这是利用其流动性和耐冲击性间的平衡，以及其耐光性，同样也是从环境保护的角度出发。卤化环氧齐聚物大致分为两种，即具有端环氧基的一种(未封闭型)和其端环氧基上加有三溴苯酚从而环被打开的另一种(封闭型)。  
20

然而，如果使用未封闭型的卤化环氧齐聚物，模塑过程中齐聚物会粘附在模塑机械的金属部件如螺杆和料筒上，从而引起缺陷，如异物的形成，虽然其耐光性和热稳定性非常优异。

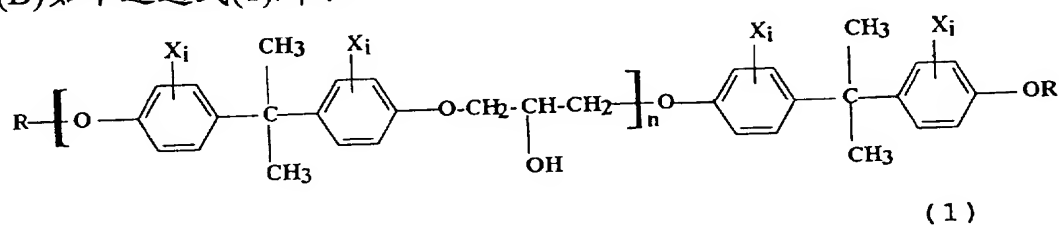
JP - A1 - 101350 提出了一种解决上述问题的技术：加入 0.1 至 10 重量份碱性无机化合物如水滑石。JP - A6 - 93158 提出了通过加入特定的沸石改善热稳定性的技术。然而，即使采用这些技术改善了热稳定性，其耐冲击性的降低却是不可避免的，因为所加入的物质是粒状的，而且这些技术并不能解决与金属粘附的问题。  
25

另一方面，如果使用封闭型的卤化环氧齐聚物，所得产品的耐光性相当差，虽然几乎没有因使用未封闭型而带来对金属粘附或热稳定性降低的缺陷。  
30

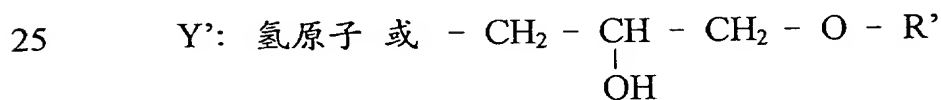
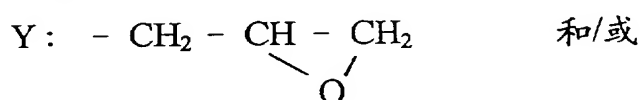
因此，目前用卤化环氧齐聚物作为阻燃剂要得到具有优良热稳定性和耐光性、对金属的粘附低而且不会形成黑色异物的阻燃材料是不可能的。

经过深入研究，本发明人解决了现有技术中存在的上述问题，这就是通过向含有热塑性苯乙烯树脂和具有环氧端基的卤化环氧阻燃剂的阻燃树脂中混入一种可溶于溶剂的碱性无机化合物的方法，得到了具有优良热稳定性和耐光性、对金属的粘附低而且不会形成黑色异物的阻燃树脂组合物。

本发明提供了一种阻燃热塑性树脂组合物，该组合物包括由 60 至 98 % wt. % 的一种热塑性树脂(A)和 40 至 2wt. % 具有一个(或几个)环氧端基的一种卤化环氧树脂(B)组成的一种树脂组合物(C)和 1 至 1000ppm(以(C)为基准)的可溶于溶剂的一种碱性无机化合物(D)。所述的热塑性树脂(A)选自由一种橡胶增强树脂(A - 1)和该橡胶增强树脂(A - 1)与一种聚合物(A - 2)的混合物所组成的组。所述的(A - 1)是在橡胶聚合物的存在下，由芳香乙烯基单体或芳香乙烯基单体与另一种能与该芳香乙烯基单体共聚的单体的混合物经聚合而得到的。所述的(A - 2)是一种芳香乙烯基单体的聚合物或该芳香乙烯基单体与另一种能与该单体共聚的单体的一种混合物的聚合物。所述的卤化环氧树脂(B)如下述通式(1)所示：



其中 X 表示一个卤素原子，n 表示至少为 0 的整数，i 表示 1 至 4 的一个整数，R 表示：



(R'是苯基基团，可被低级烷基基团和/或卤素原子取代，Y 的量以 R 为基准为 100 至 40mol % )。

无机化合物(D)优选是能溶于水的物质。

优选的组合物含 70 至 98wt. % 的(A)，30 至 2wt. % 的(B)和 1 至 800ppm 的(D)。另一种优选的组合物含有 75 至 97wt. % 的(A)，25 至 3wt. % 的(B)和

10 至 500ppm 的(D).

碱性无机化合物(D)优选选自由氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾组成的组。

5 本发明还提供了一种制造上述定义的组合物的方法,包括将碱性无机化合物溶于溶剂中和将所得溶液与树脂组合物(C)混合等步骤。溶剂优选是水。

下面对本发明进行具体描述。

10 本发明所用热塑性树脂组合物(A)是橡胶增强树脂(A - 1)(该树脂是在橡胶聚合物(a)的存在下,由单体组份芳香乙烯基单体(b)或该芳香乙烯基单体(b)与另一种能与该单体(b)共聚的单体(c)的混合物经接枝聚合得到的)或该橡胶增强树脂(A - 1)与该单体组份聚合得到的聚合物(A - 2)混合得到的混合物。橡胶增强树脂(A - 1)与聚合物(A - 2)的比率,即(A - 1)/(A - 2)优选在 100/0 至 5/95 的范围内。

15 本发明所用的橡胶聚合物(a)包括:例如,聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯/丁二烯共聚物、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、乙烯/ $\alpha$ -烯烃/多烯共聚物、丙烯酸橡胶、硅橡胶、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和氢化丁二烯共聚物。这些橡胶聚合物(a)单独使用或以它们的两种或多种的混合物的形式使用。

20 橡胶聚合物(a)的用量,以组份(A - 1)为基准,优选在 10 至 70wt.% 的范围内,更优选 10 至 65wt.%,特别优选 15 至 65wt.%.如果橡胶聚合物(a)的用量少于 10wt.%,耐冲击强度不够,相反,如果多于 70wt.%,刚度不够。

芳香乙烯基单体(b)包括:例如,苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和二乙烯基苯。其中,优选苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。这些芳香乙烯基单体单独使用或以它们的两种或多种的混合物形式使用。

25 组份(A - 1)中所含有的芳香乙烯基单体(b)的量优选为 30 至 90wt.%,更优选 35 至 80wt.%,特别优选 35 至 85wt.%.组份(A - 2)中此单体(b)的量优选为 50 至 100wt.%,更优选 60 至 100wt.%,特别优选 70 至 100wt.%.

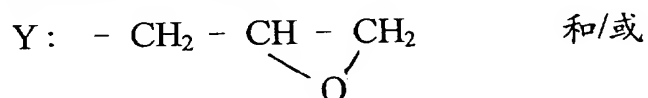
30 可与另一种芳香乙烯基单体(b)共聚的单体(c)包括氰化乙烯基单体,如丙烯腈和甲基丙烯腈;丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯;甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯;不饱和酸酐如马来酸酐;不饱和酸如丙烯酸和甲基丙烯酸;以及不饱和二羧基酰亚胺如马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺和 N-甲基马来酰亚胺。这些单体单

独使用或以它们的两种或多种的混合物的形式使用。组份(A - 1)中可共聚的单体的量优选不多于 50wt.%, 更优选不多于 40wt.%, 特别优选不多于 30wt.%; 组份(A - 2)中可共聚单体的量优选不多于 50wt.%, 更优选不多于 40wt.%, 特别优选不多于 30wt.%。

- 5 组份(A)可以用已知的聚合方法如乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合方法生产, 没有特别的限制。其中, 从共混的可操作性及挤出的可操作性方面看, 浮液聚合是优选的。用酸凝结的方法来进行固化的乳液聚合方法是更优选的。

- 10 本发明中所用的卤化环氧树脂(B)如上述通式(1)所示。组份(B)中的卤素原子 X 是溴原子、氯原子或类似原子。为得到高的阻燃效果, 优选溴。i 是 1 至 4 范围内的整数, 优选 2。

组份(B)中的端基 R 是如下的 Y 和/或 Y':



- 15 Y': 氢原子 或  $-CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_2 - O - R'$

(R'是可被低级烷基和/或卤原子取代的苯基基团)。

- 20 至于 Y 与 Y'的比率, 假设  $R = Y + Y' = 100\text{mol}\%$ , Y 的相对量为 100 至 40mol%, 优选 100 至 45mol%, 更优选 100 至 50mol%。如果 Y 的量以 R 为基准低于 40mol%, 最终组合物的耐光性严重降低。

组份(B)的分子量优选为 1300 至 50,000。如果低于 1300, 最终组合物的耐热性不够。相反, 如果增加到高于 50,000, 流动性降低。

- 25 至于本发明的阻燃树脂组合物中苯乙烯树脂(A)和阻燃组份(B)的相对含量, 假设组份(A) + 组份(B)为 100wt.%, 则组份(A)的含量为 60 至 90wt.%, 优选 70 至 98wt.%, 更优选 75 至 97wt.%; 组份(B)的含量为 40 至 2wt.%, 优选 30 至 2wt.%, 更优选 25 至 2wt.%。如果组份(B)的相对含量低于 2wt.%, 不能实现有效的阻燃。相反, 如果组份(B)的相对含量高于 40wt.%, 阻燃树脂组合物的耐冲击性能降低。

- 30 本发明所用的碱性无机化合物(D)是能溶于溶剂中的物质。此处可用的溶剂是通常市面上能买到的纯溶剂, 如水; 醇类, 如甲醇和乙醇; 酮类, 如丙酮和甲乙酮; 和卤代烃, 如氯仿和二氯甲烷。不包括的溶液如含水的硫酸

溶液、氯化钠溶液或两种或多种溶剂的混合物。词组“能溶于溶剂中的物质”是指 100g 溶剂中至少可以溶解 1g 该物质。虽然可溶于上述任何一种溶剂的物质都是可用于本发明的，但是从易于溶解方面看，优选是可溶于水的物质。如果碱性无机化合物(D)在 100g 溶剂中的溶解度少于 1g，最终得到的组合物的耐冲击和热稳定性差，并且不可避免会形成黑色异物。

5 对可用于本发明的碱性无机化合物没有特别限制，只要它们对 HCl 具有碱性。这些化合物包括，例如，氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化铷、氢氧化铟和氢氧化钡；氧化物如氧化钾、氧化铯、氧化铷、氧化镁、氧化钙、氧化钡和氧化铟；碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯和碳酸镁；碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠和碳酸氢钾；四硼酸盐如四硼酸钠(十水四硼酸钠；硼砂)和四硼酸钾；偏硼酸盐如偏硼酸钠和偏硼酸钾；偏磷酸盐如偏磷酸钠和偏磷酸钾；一硫代磷酸盐如一硫代磷酸钠和一硫代磷酸钾；亚氯二磷酸盐如亚氯二磷酸钠和亚氯二磷酸钾；无机碱类如金属元素，如碱金属(包括锂、钠、钾、铷和铯)、碱土金属(如镁、钙、铟和钡)、以及第 3 族元素(包括铝)的氢氧化物和氧化物；这些金属元素和铵的碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐(如四硼酸盐和偏硼酸盐)、磷酸盐(如一硫代磷酸盐和亚氯二磷酸盐)；以及含弱酸和弱碱的无机碱或盐。

15 这些化合物中，优选碱金属和碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐。

20 所用碱性无机化合物(D)的用量，以树脂组合物(C)为基准，为 1 至 1000ppm，优选 1 至 800ppm，更优选 10 至 500ppm。如果组份(D)的量以树脂组合物(C)为基准大于 1000ppm，则对金属的粘附增加，相反，如果低于 1ppm，则不可避免形成黑色异物而且无法得到热稳定性。

25 本发明所用的碱性无机化合物(D)优选以如下方式混入组合物中；先制备碱性无机化合物的溶液，然后将所得的添加剂溶液混入组合物中。此处可用的溶剂包括水；醇类如甲醇和乙醇；酮类如丙酮和甲乙酮；和卤化烃类如氯仿和二氯甲烷。对溶剂没有特别限制，只要碱性化合物能在其中溶解。

30 本发明所用碱性无机化合物(D)优选以如下方式混入组合物中；先在溶剂中制备碱性无机化合物的水溶液，然后将所得的添加剂水溶液混入组合物中。

与碱性无机化合物的直接混入相比，更希望以制备添加剂溶液的方式混



合碱性化合物，因为这样碱性化合物能完全分散，而且后者减小了耐冲击性降低的可能性。

对碱性化合物的混入方法也没有限制。该化合物可以以其与其它组份的混合物的形式混入也可以在挤出/捏合过程中混入。

5 如果需要，本发明的阻燃热塑性树脂组合物也可以含有别的阻燃剂和添加剂，只要不损害本发明的目的。

别的阻燃剂的例子包括含卤阻燃剂如四溴双酚 A 及其衍生物、四溴邻苯二甲酸酐、溴化二苯醚、溴化碳酸酯齐聚物及其端基改性产物、溴化(二溴或三溴)聚苯乙烯、溴化聚苯醚和磷酸三二溴苯酯；有机磷阻燃剂如磷酸三苯酯和亚磷酸三苯酯；和磷阻燃剂。这些阻燃剂可以单独使用也可以以它们的两种或多种的混合物的形式使用。这些阻燃剂的用量，对于每 100 重量份树脂组合物(c)，最好不多于 40 重量份。

可以使用助阻燃剂以改善阻燃剂组份的阻燃效果。助阻燃剂的例子包括含锑化合物如三氧化锑、四氧化二锑、(胶态)五氧化二锑、偏锑酸钠和磷酸锑；和金属氧化物如锡酸锌。这些化合物中，优选锑阻燃剂，特别优选三氧化锑。助阻燃剂的用量，对于每 100 重量份树脂组合物(c)，最好不多于 15 重量份。

阻燃热塑性树脂组合物也可以含有另一种添加剂以使其具有防滴淌性。该添加剂包括卤化聚烯烃如氯化聚乙烯、聚氯乙烯和聚四氟乙烯；硅化合物如聚二甲基硅氧烷、硅橡胶和该硅橡胶用树脂组份进行接枝聚合得到的接枝聚合物；聚苯氧；和酚树脂。该添加剂的用量，每 100 重量份树脂组合物(c)，最好不多于 10 重量份。

本发明的热塑性树脂组合物还可以含有填料，如玻璃纤维、碳纤维、玻璃珠、滑石、云母和高岭土、和含众所周知的添加剂如偶联剂、抗氧化剂、增塑剂、着色剂、润滑剂、抗静电剂和抗菌剂、这种添加剂的用量，每 100 重量份树脂组合物(c)最好不多于 100 重量份。

根据所需的性能，本发明的阻燃热塑性树脂组合物可以与另一种聚合物共混。该聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯醚、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚偏氟乙烯、聚酯弹性体或聚酰胺弹性体。该聚合物的用量，每 100 重量份树脂组合物(c)最好不多于 100 重量份。

本发明的阻燃热塑性树脂组合物是使用各种挤出机、Banbury 混炼机、

捏合机或压延机捏合上述组份而得到的。这些组份可以采用一次捏合也可以采用多阶段添加捏合的方法。

所得到的本发明的阻燃热塑性树脂组合物可以用，例如，注塑、片材挤出模塑、真空模塑或发泡模塑法模塑成各种模塑制品。

- 5 本发明的阻燃热塑性树脂组合物的优点是对金属的粘附极低，具有优良的热稳定性和耐光性而且不会形成黑色异物。本发明的阻燃热塑性树脂组合物具有极高的工业价值，因而在工业上非常有用，因为可以降低次品率(包括黑色异物的形成和模塑步骤中的褪色)，而且该组合物是适于用作要求在长期使用后色调只有轻微改变的产品，如家用电器和办公自动化设备的树脂材料。

10 下面的实施例是用来进一步说明本发明的，绝对不是用来限制本发明的。实施例中，份数、百分比和 ppm 均是按重量计算的。

实施例和对比例中所用的阻燃树脂组合物的组份：

[ 制备橡胶增强树脂(A - 1)的方法 ]

- 15 在表 1 所示橡胶聚合物的存在下聚合单体组份。所得橡胶增强树脂中橡胶聚合物的含量及构成该基材的各组份的比率如表 1 所示。通过众所周知的乳液聚合然后用硫酸凝结得到橡胶增强树脂(A - 1) - 1。通过众所周知的本体聚合得到橡胶增强树脂(A - 1) - 2。

表 1

20

橡胶增强树脂(A - 1)

代 号	橡胶聚合物		基 体	
	种 类	含量(%)	单体组份	聚合比率
(A - 1) - 1	聚丁二烯	40	苯乙烯/丙烯腈	75/25
(A - 1) - 2	聚丁二烯	20	苯乙烯	100

[ 制备聚合物(A - 2)的方法 ]

按表 2 中给出的比率由单体组份制备聚合物(A - 2)。通过已知的溶液聚合方法制备聚合物(A - 2) - 1，通过已知的本体聚合方法制备聚合物(A -

25 2) - 2。

表 2

聚合物(A - 2)

代号	单体组份	聚合比率
(A - 2) - 1	苯乙烯/丙烯腈	75/25
(A - 2) - 2	苯乙烯	100

[ 卤代环氧阻燃剂的准备 ]

5 使用表 3 中给出的商品阻燃剂。

表 3

卤代环氧树脂(B)

代 号	种 类	环氧端基 封闭率*(%)	分子量	级别**
B - 1	端基未封闭	0	1600	EP - 16
B - 2	端基未封闭	0	3000	EP - 30
B - 3	端基封闭	100	2000	EC - 20

\* 用三溴苯酚封端

\*\* Dainippon Ink & Chemicals, Inc 的产品

10

[ 三氧化铋的准备 ]

使用 The Nippon Mining & Concentrating Co.Ltd.生产的产品 ATOX - S。

15 [ 碱性化合物的准备 ]

使用表 4 中给出的碱性化合物水溶液或碱性化合物本身。

20

表 4  
碱性无机化合物(D)

代 号	种 类	添加方法
D - 1	氢氧化钠	以 4 % 水溶液形式添加
D - 2	碳酸氢钠	以 4 % 水溶液形式添加
D - 3	碳 酸 钠	以 4 % 水溶液形式添加
D - 4	A 型合成沸石(Ca - 型)	直接添加

实施例 1 至 6 和对比例 1 至 5

- 5 将各组份按表 5 和表 6 中给出的量称量并用 Henschel 混炼机混合 3 分钟。将混合物用 50mm 双螺杆挤出机在机筒温度 180 至 210 °C 下熔融挤出并造粒以得到测试粒料。将该粒料在 80 °C 下干燥 3 小时，然后在料筒温度 210 °C，模温 50 °C 下注塑以得到测试件。测试件的测量结果如表 5 和 6 所示。测量方法如下所述：

10 〈耐热着色和凝胶试验〉

将 70g 粒料用实验室塑料辊炼机在 270 °C，100rpm 下捏合。用显微镜观察捏合产品的色相并测量转矩图上转矩的变化。

耐热着色标准：

- ：轻度着色  
△：显著着色  
×：严重着色

凝胶标准：

- ；转矩升高很小，几乎观察不到凝胶。  
△：可以观察到转矩升度和凝胶。  
×：转矩升高和凝胶严重。

20 〈对金属的粘附〉

- 将粒料铺在 50 μ m 不锈钢片上。在其上覆盖 50mm 聚酰亚胺薄膜，然后将它们在 230 °C 热压 30 分钟。将产品置于 180 °C 的恒温池中，将不锈钢片固定在恒温池中拉伸测试机的一个夹具上，聚酰亚胺薄膜固定在另一个夹具上进行拉伸试验。在此试验中，聚酰亚胺薄膜在 180 °C 从粘附表面上翻起并被皸裂。从不锈钢片上添加树脂的状态判断对金属的粘附。

粘附的标准:

○: 聚酰亚胺薄膜粘附在不锈钢片上。

×: 没有粘附。

〈落球冲击试验〉

- 5        制备厚 2.4mm, 55 × 80mm 的平板, 然后用落球冲击试验机测试。落球速率为 2.4m/sec。单位为 kg × cm。

〈耐光性〉

制备厚 2.4mm, 55 × 80mm 的平板, 然后用氙弧耐候试验装置进行 300 小时的耐光性测试。用色差仪测量褪色程度以确定色差( $\Delta E$ )。

- 10       标准:

○:  $\Delta E < 5$

$\Delta$      $5 \leq \Delta E \leq 10$

×:  $\Delta E > 10$

表 5

项目	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 2	对比例 3	实施例 4
组份							
		35	35	35	35	35	35
		50	50	50	50	50	50
		15	15	15	15	15	15
		5	5	5	5	—	—
性能			20ppm	500ppm	2000ppm	—	100ppm
	橡胶增强树脂(A - 1) - 1						
	聚合物(A - 2) - 1						
	环氧卤化物 B - 1						
	三氧化锡						
	碱性无机化合物(固体物质 的量)D - 1	—	100ppm				
	耐热着色	×	○	○	○	×	○
性能	凝胶	×	○	○	○	×	○
	对金属的粘附	×	○	○	×	×	○
	落球冲击试验	150	150	150	130	200	200
	耐光性(Δ E)	○	○	○	○	○	○

表 6

项目		实施例 5	实施例 6	对比例 4	对比例 5
组份	橡胶增强树脂(A - 1) - 1	35	35	35	35
	聚合物(A - 2) - 1	50	50	50	50
	环氧卤化物 B - 1	15	15	15	15
	三氧化锑	5	5	5	5
	碱性无机化合物(固体物质的量)				
	D - 2	200ppm			
	D - 3		100ppm		
性能	D - 4			200ppm	1.0 part
	耐热着色	○	○	×	○
	凝胶	○	○	×	○
	对金属的粘附	○	○	×	○
	落球冲击强度	150	150	130	40
	耐光性( $\Delta E$ )	○	○	○	○

在不加碱性物质的对比例 1 和 3 中, 对金属的粘附高而且热稳定性低。

在加有碱性物质的实施例 1 至 6 中, 所得组合物具有优良的热稳定性, 耐冲击性和耐光性, 对金属的粘附也低。

在加有 2000ppm 的 NaOH 对比实施例 2 中, 对金属的粘附非常高。

在使用合成沸石的对比例 4 和 5 中, 加入 200ppm 的沸石性能一点改善都没有。即使是加入 1.0 份合成沸石, 这些性能(热稳定性除外)也没有显著改善, 而耐冲击性反而降低了。

实施例 7 和 8 以及对比例 6

重复与实施例 1 相同的步骤, 只是实施例 7 中使用了苯乙烯树脂(A - 1) - 2 和(A - 2) - 2, 实施例 8 中使用了环氧卤化物 B - 2, 对比例 6 中使用了封端型的环氧卤化物 B - 3。表 7 中给出了结果。

表 7

项目		实施例 7	实施例 8	对比例 6
成份	橡胶增强聚合物			
	(A-1)-1		35	35
	(A-1)-2	50		
	聚合物			
	(A-2)-1		50	50
	(A-2)-2	35		
	环氧卤化物			
	B-1	15		
	B-2		15	
	B-3			15
性能	三氧化铋	5	5	5
	碱性无机化合物(固体物质的量)D - 1			
		100ppm	100ppm	100ppm
	耐热着色	○	○	○
	凝胶	○	○	○
	对金属的粘附	○	○	○
性能	落球冲击强度	100	130	150
	耐光性( $\Delta E$ )	○	○	×

如果使用使用 B - 3(封端型), 耐光性低( 对比例 6 )。